

УДК 541.64 : 539.3

**КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ  
ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ*****Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Е. Б. Полчанчик, Л. П. Смирнов***

С позиций химической физики обобщены теоретические и экспериментальные данные по деструкции полимеров под действием механических напряжений. Рассмотрены кинетические модели объемного разрушения полимеров. Сформулирован подход к прогнозированию долговечности изделий из полимерных материалов.

Библиография — 123 ссылки.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	1574
II. Теории разрушения твердых тел	1574
III. Кинетические модели объемного разрушения полимеров	1577
IV. Роль механической модели в кинетической теории прочности	1587

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Одними из основных проблем, поставленных научно-техническим прогрессом перед теорией и практикой применения полимерных материалов, являются количественное прогнозирование сроков службы полимерных материалов и управление их стабильностью<sup>1</sup>. Актуальность указанных проблем обусловлена расширением областей применения полимерных материалов, разнообразием типов полимерных изделий, режимов и условий их эксплуатации, увеличением числа классов применяемых полимеров и связана с необходимостью решения таких задач как обеспечение надежности работы полимерных изделий, выбор оптимального полимерного материала для конкретного изделия, конструирование полимерного материала и т. д.

В технике, медицине и других областях полимеры используются главным образом как конструкционные материалы. Стабильность (долговечность) конкретной конструкции из данного полимера при заданных условиях и режимах эксплуатации можно охарактеризовать временем, через которое изделие либо разрушится, либо претерпит существенные изменения своей формы и размеров, вследствие чего конструкция потеряет эксплуатационную пригодность. Ниже рассматриваются вопросы стабильности полимерных изделий с точки зрения их разрушения под действием механических сил.

В обзоре не рассматриваются особенности разрушения композиционных полимерных материалов. В литературе сейчас появляется все большее число экспериментальных и теоретических работ, посвященных этому вопросу, и их анализ требует специального обзора.

**II. ТЕОРИИ РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

В настоящее время нет единой точки зрения на процесс разрушения твердых тел и, в частности, полимеров; в связи с этим отсутствует общепринятый математический аппарат, который бы позволил коли-

чественно оценивать прочностные свойства, прогнозировать их изменение при эксплуатации, определять условия, при которых происходит разрушение. Можно выделить два основных и в значительной степени противоположных взгляда на процесс разрушения — статический и кинетический<sup>2-4</sup>.

Традиционная точка зрения на процесс разрушения заключается в том, что разрушение — это событие критической природы. В механике сплошных сред и в физических теориях, учитывающих атомно-молекулярное строение тел, при статическом подходе к проблеме прочности вводятся понятия о предельных состояниях и пределах прочности<sup>3,5</sup>. Имеется целый ряд теорий предельного состояния, каждая из которых исходит из определенных предположений об условии разрушения. Общим для всех этих теорий является утверждение о том, что разрушение какого-либо тела происходит тогда, когда значение некоторого функционала от компонент тензоров напряжений и деформаций или от величины энергии деформирования становится больше определенной величины  $S_{пр}$ , считающейся фундаментальной физической константой данного тела<sup>2,3,6</sup>. На практике очень часто принимается, что разрушение происходит, если одно из главных напряжений достигнет предельного значения  $\sigma_{пр}$ , определяемого экспериментально путем испытания материала на разрыв при растяжении в так называемых стандартных условиях (при заданных постоянных температуре, давлении и скорости деформирования)<sup>3,7</sup>. Наряду с  $\sigma_{пр}$  в качестве предела прочности используется значение  $\epsilon_{пр}$  — максимальной деформации, определяемой в стандартных условиях<sup>3,8</sup>.

При экспериментальном изучении процесса разрушения многих материалов установлен ряд фактов, свидетельствующих о кинетическом характере этого процесса: показано, что предельные характеристики ( $\sigma_{пр}$ ,  $\epsilon_{пр}$ ) зависят от режима и условий проведения испытаний (предварительного нагружения, скорости деформирования, температуры)<sup>7-10</sup>; установлено, что разрушение тела происходит и при напряжениях, меньших предела прочности  $\sigma_{пр}$ ; при этом чем меньше напряжение, тем больше время жизни образца под нагрузкой до момента разрыва (долговечность)  $t_p$ <sup>4,11-13</sup>. Систематические исследования, в ходе которых были изучены сотни объектов (неорганические соли, металлы, сплавы, полимеры, композиционные материалы), позволили установить, что зависимость  $t_p$  от температуры  $T$  и напряжения  $\sigma$  для материалов различной химической природы одинакова и может быть описана уравнением

$$t_p = t_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT}, \quad (1)$$

где  $t_0$ ,  $U_0$ ,  $\gamma$  — константы материала.

Попытки дать объяснение противоречию между допущением о критическом характере разрушения и существовании временной зависимости прочности и на основе этого разработать математический аппарат, позволяющий, оставаясь на позиции статического подхода, учитывать временной характер разрушения, предпринимались неоднократно<sup>14-18</sup>.

Так, нередко кинетический характер разрушения полимеров связывается с особенностью поведения полимерных материалов, заключающейся в существенном изменении их предельных характеристик во времени под воздействием тепла, влаги и ряда других факторов<sup>7,19-21</sup>. Обычно уменьшение предельной характеристики  $S_{пр}$  определяют как старение материала, а ее увеличение считают обусловленным процессами структурирования (кристаллизация, ориентация макромолекул и др.). При прогнозировании времени разрушения полимерной конструк-

ции в рамках статического подхода к разрушению, но с учетом процессов теплового старения, кинетические параметры, описывающие изменение  $C_{пр}$  во времени, обычно определяются экспериментально с помощью метода ускоренных испытаний<sup>7, 22</sup>. Этот метод заключается в выдерживании образцов в течение задаваемых сроков при повышенных температурах без воздействия на них механических напряжений, за которым следует определение предельных характеристик в стандартных условиях и расчет на основе полученных кинетических кривых  $C_{пр}(t)$  энергии активации, предэкспоненциального множителя и кинетического закона реакции.

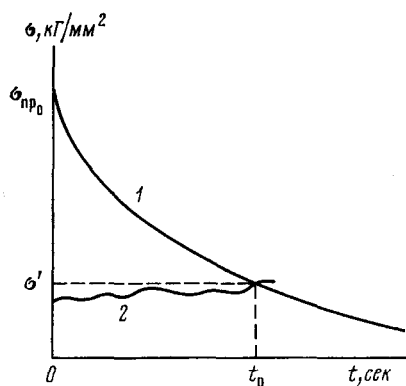


Рис. 1. Схема прогнозирования времени разрушения полимерной конструкции с учетом процесса теплового старения полимера: 1 — кинетическая кривая  $\sigma_{пр}(t)$  данного полимерного материала при условиях и режиме эксплуатации конкретной конструкции; 2 — закон изменения напряжения  $\sigma(t)$  в характерной точке данной конструкции при заданных условиях и режиме эксплуатации

При экстраполяции результатов на область температур, при которых эксплуатируется данный полимерный материал, предполагается, что установленные закономерности изменения  $C_{пр}$  сохраняются.

Для описания кинетики процессов старения и структурирования наряду с графоаналитическим методом<sup>23, 24</sup> используют математический аппарат, применяющийся при описании кинетики химических реакций<sup>22, 25</sup>, что, кстати говоря, не является обоснованным с позиций теории, поскольку связь предельных характеристик с концентрацией химических групп и связей не установлена. Время разрушения конструкции при подобном подходе определяется как время достижения в какой-либо точке конструкции равенства значения  $C_{пр}$ , рассчитанного для условий и режима эксплуатации конструкции, величине этой же характеристики, определенной расчетным путем при

анализе напряженно-деформированного состояния конструкции в данных условиях (рис. 1). Подчеркнем, что при этом по существу предполагается, что кинетика изменения предельной характеристики  $C_{пр}(t)$  определяется только законом изменения температуры  $T(t)$  и не зависит от напряжения  $\sigma(t)$ .

Можно показать, что при таком подходе энергия активации процесса разрушения оказывается равной энергии активации процесса старения  $E_{ст}$  и не зависит от  $\sigma$ , а зависимость  $t_p(\sigma)$  оказывается значительно более слабой, чем описываемая уравнением (1). Действительно, например, в случае изменения  $\sigma_{пр}$  при старении по уравнению первого порядка  $\sigma_{пр} = \sigma_{пр₀} \exp(-kt)$ ;  $k = k_0 \exp(-E_{ст}/RT)$  очевидно, что зависимость  $t_p(T, \sigma)$  должна определяться уравнением

$$t_p = \frac{\ln \sigma_{пр₀}/\sigma'}{k_0} \exp \frac{E_{ст}}{RT}, \quad (2)$$

где  $\sigma'$  — напряжение в момент разрушения;  $\sigma_{пр₀}$  — предел прочности исходного, «несостаренного» материала. Таким образом, учет теплового старения полимерных материалов не позволяет удовлетворительным образом объяснить несоответствие между представлениями о разрушении как о критическом, предельном событии и экспериментально уста-

новленной зависимостью прочности от времени, определяемой уравнением (1).

Предлагалось учитывать кинетический характер разрушения путем введения в формулу Гриффита<sup>26</sup> для предела прочности твердого тела, имеющего трещину длиной  $l_{тр}$ :

$$\sigma_{нр} = [2\omega E/\pi(1-\nu^2)l_{тр}]^{0,5} \quad (3)$$

зависимости модуля Юнга  $E$  от скорости деформирования<sup>14</sup>, либо путем замены модуля Юнга релаксационным модулем  $E(t)$  и учета зависимости когезионной энергии разрушения  $\omega$  от времени<sup>15</sup>.

Детальный анализ характера зависимости прочности твердых тел от времени, а также непосредственное изучение элементарных реакций, протекающих в полимерах при механическом нагружении, позволили прийти к выводу<sup>4</sup> о том, что эта зависимость определяется не сопутствующими процессами (такими, как сорбция влаги<sup>16</sup>, перераспределение напряжений в гетерогенных материалах<sup>17</sup> и т. п.), а заложена в самом механизме разрушения. Экспериментальные исследования связи  $t_p(T, \sigma)$  совместно с теоретическими представлениями о снижении энергетического барьера в поле сил послужили основанием для создания кинетической теории прочности твердых тел, являющейся вторым из возможных подходов к процессу разрушения. Согласно этой теории<sup>4</sup>, внешняя механическая сила, как правило, сама не приводит к разрыву межатомных связей; деформируя эти связи, она лишь ускоряет процесс разрушения, снижая активационный барьер. Разрыв напряженных межатомных связей происходит во времени под влиянием теплового движения атомов, тепловых флуктуаций.

### III. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБЪЕМНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В ряде работ математическое описание кинетики объемного разрушения твердых тел дается на основе феноменологического подхода<sup>2, 27-31</sup>. Некоторые исследователи, например<sup>2, 3</sup>, вводят понятие о повреждаемости материала  $\omega$ ; физическая сущность повреждаемости не определяется, но предполагается, что в процессе разрушения повреждаемости увеличивается от 0 до 1, причем при разрушении  $\omega = 1$ .

Исходя из общих соображений, согласно которым скорость изменения повреждаемости должна увеличиваться при росте  $\sigma$  и стремиться к максимальному значению, принимаемому непосредственно перед макроскопическим разрушением, кинетическое уравнение для повреждаемости предлагается записывать в виде<sup>27-28</sup>

$$\frac{d\omega}{dt} = A\sigma^\beta/(1-\gamma\omega)^p, \quad (4)$$

где  $A, p, \beta, \gamma$  — константы.

Поскольку в работе<sup>2</sup> отмечается, что соотношение (4) плохо согласуется с экспериментальными данными в случае  $\sigma \neq \text{const}$ , предлагается<sup>29</sup> в эту формулу ввести новый параметр  $q$ , скорость изменения которого связана со скоростью изменения  $\sigma$ .

Теория длительной прочности, изложенная в монографии<sup>2</sup>, вводит понятие о тензоре повреждаемости  $P(p_{ij})$  с компонентами

$$p_{ij} = \int_0^t \varphi_{ijk}(t-\tau) \sigma_{kl}(\tau) d\tau, \quad (5)$$

причем полагается, что при отсутствии напряжений в интервале времени  $0 \leq t \leq t'$  все компоненты тензора  $P$  равны нулю, т. е. рассматривается разрушение «нестареющего» материала.

В указанных выше и подобных им работах разрушение хотя и рассматривается как развивающийся во времени процесс, однако его физико-химическая природа во внимание не принимается. Это обуславливает ограничения при использовании подобных соотношений, присущие феноменологическим теориям<sup>32</sup>.

Неоднократно предпринимались попытки создать такой математический аппарат для описания кинетики разрушения, который бы в достаточной степени учитывал физико-химические процессы, протекающие в твердом теле при воздействии на него внешних механических сил<sup>4, 33-45</sup>. Однако, постулируя ту или иную зависимость вероятности процесса разрыва напряженных межатомных связей от температуры и напряжения, авторы этих работ ограничивались лишь установлением вида соотношения  $t_p(t, \sigma)$ ; к тому же при этом рассматривались (за единственным исключением<sup>46</sup>) только простые кинетические схемы. В некоторых из этих работ сделаны произвольные и иногда даже противоречивые допущения: в частности, при записи выражения для скорости разрыва напряженных связей при постоянных  $T$  и  $\sigma$  учитывалась зависимость этой скорости от текущей концентрации напряженных связей, но увеличение натяжения связей по мере роста числа разорванных связей во внимание не принималось<sup>41-43</sup>.

Наряду с дифференциальными соотношениями для описания объемного разрушения предлагались и интегральные уравнения<sup>4, 47, 48</sup>. Так, при прогнозировании долговечности полимеров при растяжении с изменяющимися во времени напряжением и температурой используется принцип суммирования долей разрушения в виде соотношения

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{t_p[\sigma(t), T(t)]} = 1, \quad (6)$$

называемого интегралом Бейли. В качестве функции  $t_p(T, \sigma)$  при этом обычно рассматривают уравнение (1), либо выражение

$$t_p = B\sigma^{-b} \exp \frac{U_0}{RT}, \quad (7)$$

предложенное для описания долговечности эластомеров<sup>42</sup>. Однако отмечается, что при подобном подходе к прогнозированию сроков службы полимерных материалов под нагрузкой погрешность невелика лишь для однократного нагружения со сложной зависимостью  $\sigma(t)$ , а также при нагружении с небольшим числом циклов<sup>4, 47, 48</sup>. Следует подчеркнуть, что использование интегральных соотношений типа (6) для описания кинетического процесса при переменных условиях, определяющих его скорость (в частности, для определения  $t_p$  при  $\sigma \neq \text{const}$  или  $T \neq \text{const}$ ), согласно основным положениям химической кинетики, возможно лишь в том случае, когда скорость рассматриваемого процесса не зависит от степени завершенности этого процесса.

В настоящее время накопилось достаточно экспериментальных данных, убедительно указывающих общность механизмов различных типов деструкции полимеров и, в частности, механического разрушения и термической деструкции. Применение современных физико-химических методов исследования, сопоставление экспериментальных закономерностей механического разрушения и термической деструкции позволило

показать, что в полимерах при воздействии на них растягивающих напряжений происходят химические реакции, которые по своей природе тождественны реакциям, имеющим место при термической деструкции полимеров<sup>4</sup>. Так, во многих изученных случаях энергия активации механического разрушения полимера  $U_0$  оказалась близкой к энергии активации термического разложения  $E_T$ <sup>4, 49-52</sup>; обнаружено тождество промежуточных и конечных продуктов этих процессов<sup>4, 53-60</sup>; выявлен одинаковый характер изменения молекулярно-массового распределения<sup>4, 61-62</sup>; показано увеличение долговечности при введении ингибиторов и антиоксидантов<sup>21, 63-65</sup> и уменьшение долговечности при добавлении источников свободных радикалов<sup>4, 66, 67</sup>.

Таким образом, механическое разрушение полимеров можно рассматривать как химическую реакцию разрыва межатомных связей, несущих механическую нагрузку, причем скорость разрыва напряженных связей определяется не только температурой и глубиной превращения, как в случае термической деструкции, но и величиной растягивающего напряжения. Отметим, что аналогичное воздействие на скорость процесса оказывают механические напряжения и при других видах деструкции полимеров (гидролитической<sup>68-70</sup>, термоокислительной<sup>71</sup>, фототермической<sup>4</sup>). Механическое инициирование химических реакций в твердых телах рассматривалось в ряде работ<sup>72-75</sup>.

Итак, с точки зрения химической физики деструкция полимеров является многофакторным процессом, скорость которого зависит от температуры, действия различных химических агентов (воды, кислорода и т. п.), облучения, а также механических напряжений. В зависимости от сочетания этих факторов воздействия на полимер можно выделить термическую, термоокислительную, гидролитическую, фототермическую и другие виды деструкции, и среди них — различные типы механодеструкции полимеров (механотермическая, механотермоокислительная, механогидролитическая и т. д.). В соответствии со сказанным выше можно полагать, что механические напряжения (как, по-видимому, и облучение<sup>76</sup>) не изменяют механизма реакций деструкции полимеров, и соответствующие типы механодеструкции включают те же самые элементарные стадии, что и деструкция в отсутствие напряжений; однако при этом соотношение скоростей отдельных стадий существенно меняется в зависимости от действующих факторов, определяемых внешними условиями. Например, механические напряжения при радикально-цепной схеме деструкции активируют процесс инициирования цепи и, по-видимому, в меньшей степени — процесс продолжения цепи. Соответственно при фототермодеструкции, как правило, резко возрастает скорость инициирования цепи по сравнению с термодеструкцией полимеров.

Таким образом, в самом общем случае задача прогнозирования долговечности полимерной конструкции требует, во-первых, установления химического механизма деструкции данного полимера, выяснения совокупности элементарных стадий процесса и зависимости скорости этих стадий от температуры  $T$ , напряжения  $\sigma$ , интенсивности облучения  $I$  и концентрации  $c_i$  возможных реагентов и продуктов реакции, а, во-вторых, определения, исходя из условий и режима эксплуатации этой конструкции законов изменения  $T(t)$ ,  $\sigma(t)$ ,  $I(t)$  и  $c(t)$  в характерных точках конструкции. Определение стабильности полимерной конструкции должно базироваться на решении соответствующих уравнений кинетики деструкции при найденных законах изменения  $T$ ,  $\sigma$ ,  $I$  и  $c_i$  во времени.

В общем случае эта задача является весьма сложной; в настоящее время проанализированы сравнительно простые, частные случаи этой задачи<sup>77-88</sup>. При этом анализе предполагалось, что влияние механичес-

кого поля на скорость реакции сводится к изменению энергетического барьера разрыва межатомной связи  $E_0$ . Отметим, что расчеты, проведенные с учетом взаимодействия атомов с помощью потенциала Морзе<sup>44, 89-91</sup>, позволили установить, что зависимость энергетического барьера  $E$  от натяжения  $f$  химической связи имеет нелинейный характер, допускающий, однако, линейную аппроксимацию в сравнительно широком интервале значений  $f$ . Тогда, полагая, что нагрузка равномерно распределена на всех несущих связях, и учитывая, что при постоянном  $\sigma$  накопление разрывов связей приводит к увеличению натяжения уцелевших связей, можно записать, что

$$E(\sigma) = E_0 - \alpha \sigma n_0 / n, \quad (8)$$

где  $n_0$  — начальная концентрация несущих связей;  $n$  — текущая концентрация несущих связей;  $\alpha$  — коэффициент, определяемый природой и структурой вещества.

В случае простой односторонней реакции скорость механотермодеструкции при постоянных  $T$  и  $\sigma$  можно описать следующим безразмерным уравнением<sup>77-79</sup>

$$\frac{d\Pi}{dt} = \Phi(\Pi) \exp \frac{\mu}{1 - \Pi}, \quad (9)$$

где  $\Pi = 1 - n/n_0$  — относительная концентрация разорванных несущих связей (степень накопления повреждений);  $\mu = \alpha \sigma / RT$  — параметр, характеризующий интенсивность механического поля;  $\Phi(\Pi)$  — кинетический закон реакции;

Рис. 2. Зависимость  $\lg \tau_p(\mu)$  при  $\Phi(\Pi) = 1$  (1),  $1 - \Pi$  (2),  $(1 - \Pi)^2$  (3),  $(1 - \Pi) \cdot (0,01 + \Pi)$  (4)<sup>77, 78</sup>

$\tau = k t n_0^{m-1}$  — безразмерное время;  $k = k_0 \exp(-E_0/RT)$  — константа скорости химической реакции;  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $m$  — порядок реакции.

Уравнение (9) легко интегрируется. Безразмерная долговечность  $\tau_p$  (соответствующая значению  $\Pi = 1$ ) определяется только  $\mu$  и  $\Phi(\Pi)$ , т. е. зависимость  $\tau_p(\mu)$  для данного вида  $\Phi(\Pi)$  имеет универсальный характер. Кривые  $\lg \tau_p(\mu)$ , построенные для различных  $\Phi(\Pi)$ , нелинейны при малых значениях  $\mu$ , а при  $\mu > 2$  с хорошей точностью описываются уравнением прямой (рис. 2), т. е. для временной зависимости прочности в размерном виде в области больших напряжений ( $\mu > 2$ ) можно записать выражение

$$t_p = \frac{a}{k_0} \exp \frac{E_0 - b \alpha \sigma}{RT}, \quad (10)$$

аналогичное уравнению (1). В области  $\mu < 2$  полученные зависимости  $\tau_p(\mu)$  удовлетворительно описываются соотношением (7). Отметим, что отклонение зависимости  $\lg t_p(\sigma)$  от прямолинейной — при малых напряжениях на опыте наблюдается во всех изученных случаях<sup>4</sup>.

Кинетические кривые  $\Pi(\tau)$  имеют независимо от вида  $\varphi(\Pi)$  самоускоряющийся характер, причем качественно можно различить две стадии в развитии процесса: вначале — сравнительно медленное, идущее с почти постоянной скоростью, а затем — быстрое, «лавинообразное» увеличение концентрации разорванных несущих связей. Степень накопления повреждений  $\Pi^*$ , при которой происходит переход от медленной стадии процесса к быстрой, уменьшается по мере увеличения параметра  $\mu$ . Кинетические кривые образования летучих продуктов<sup>92</sup> и изменения интенсивности пропускания света<sup>93</sup> при механотермодеструкции полистирола по форме тождественны кривой  $\Pi(\tau)$  для простой односторонней реакции.

Скорость термодеструкции полимеров нередко описывается уравнениями для *двух параллельных реакций первого порядка*, что объясняется наличием в исходном полимере кинетически неравноценных, так называемых прочных и слабых связей, причем разность энергий активации радикально-цепной термодеструкции при инициировании по прочным и слабым связям может составлять от 1—3 до нескольких десятков ккал/моль, а инициирование деструкции путем разрыва слабых связей определяет конверсию полимера до 10—30%<sup>49–52, 94–96</sup>.

Уравнения для скорости механотермодеструкции в рассматриваемом случае можно записать в безразмерном виде следующим образом<sup>78, 79</sup>:

$$\begin{aligned}\frac{d\Pi_1}{d\tau} &= (1 - \Pi_1) \exp \frac{\mu_1}{1 - \Pi}, \\ \frac{d\Pi_2}{d\tau} &= \kappa (1 - \Pi_2) \exp \frac{\mu_2}{1 - \Pi},\end{aligned}\tag{11}$$

где  $\Pi_1 = 1 - n_1/n_0$  — степень накопления повреждений прочных связей,  $\Pi_2 = 1 - n_2/n_0$  — степень накопления повреждений слабых связей,  $\tau = k_1 t$  — безразмерное время,  $\kappa = k_2/k_1$  — параметр, характеризующий соотношение констант скорости деструкции слабых и прочных связей,  $\Pi = c\Pi_1 + (1 - c)\Pi_2$  — суммарная степень накопления повреждений,  $c$  — доля прочных связей.

При сравнительно малых значениях  $\kappa$  ( $\sim 10$ ) кривые  $\Pi(\tau)$  качественно не отличаются от соответствующих кривых в случае одной простой реакции. При  $\kappa > 10^2 - 10^3$  кинетические кривые  $\Pi(\tau)$  имеют три участка: сначала скорость накопления повреждений постепенно уменьшается во времени, далее имеется более или менее пологий участок кривой, а в конце процесса накопление повреждений идет с очень большой скоростью. Первая стадия в основном определяется разрушением слабых связей: при этом зависимость  $\Pi_2(\tau)$  оказывается возможным описать уравнением первого порядка. Протяженность пологого участка кривой  $\Pi(\tau)$  уменьшается с уменьшением  $c$ , и при  $c < 1 - \Pi^*$  кривая  $\Pi(\tau)$  возникает в кривую, характерную для модели с кинетически равноценными связями. Долговечность  $\tau_p$  определяется при этом кинетическими параметрами слабых связей.

При малых  $\kappa$  зависимость  $\lg \tau_p(\mu)$  при всех значениях параметра  $c$  сохраняет тот же характер, что и в случае простой односторонней реакции. Когда доли слабых и прочных связей примерно равны между собой, то при достаточно больших  $\kappa$  ( $\kappa \geq 10^3$ ) эта зависимость становится нелинейной в более широком диапазоне изменения параметра  $\mu$  и может быть описана двумя отрезками прямой, причем угол наклона прямолинейного участка зависимости  $\lg \tau_p(\mu)$  при малых значениях  $\mu$  больше, чем при больших  $\mu$ .



Предположение об обратимом характере механотермодеструкции было высказано в связи с обсуждением некоторых особенностей изменения долговечности твердых тел различной химической природы, наблюдаемых при относительно небольших напряжениях и высоких температурах<sup>97</sup>. Ранее аналогичный деструктивно-рекомбинационный механизм был предложен при описании так называемого химического течения сшитых эластомеров<sup>98</sup>. В случае обратимой реакции скорость механотермодеструкции можно описать следующим безразмерным уравнением<sup>78-81</sup>.

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = (1 - \Pi)^{m_1} \exp\left(\frac{\mu}{1 - \Pi}\right) - \frac{\Pi^{m_2}}{\kappa}, \quad (12)$$

где  $\tau = k'tn_0^{m_1-1}$  — безразмерное время;  $\kappa = k'n_0^{m_1-m_2}/k''$  — безразмерный параметр, характеризующий соотношение констант скорости разрыва  $k'$  и рекомбинации  $k''$ ;  $m_1$  и  $m_2$  — порядок реакции разрыва связей и рекомбинации разорванных связей соответственно.

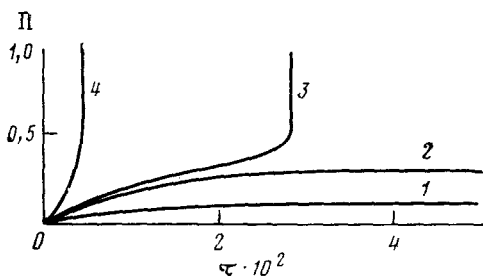


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления повреждений  $\Pi(\tau)$  при  $m_1=1$ ,  $m_2=2$ ,  $\kappa=1,7 \cdot 10^{-3}$  и  $\mu=2$  (1); 3(2); 3,1 (3); 4 (4)<sup>78, 79</sup>

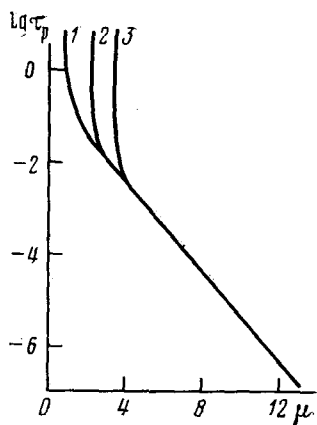


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $\lg \tau_p(\mu)$  при  $m_1=1$ ,  $m_2=2$ ,  $\kappa=0,2$  (1);  $10^{-2}$  (2);  $10^{-3}$  (3)<sup>78, 79</sup>

Для системы, описываемой уравнением (12), существует область параметров  $\mu$  и  $\kappa$ , в которой при малом изменении внешних условий возможен переход от стационарного режима к нестационарному, т. е. возможны критические явления. Конкретный вид критического условия  $\mu_{кр} = \mu(\kappa)$  для определенной пары значений  $m_1$  и  $m_2$  легко найти с помощью метода Семенова. Характер кривых  $\Pi(\tau)$  при переходе значения  $\mu$  через величину  $\mu_{кр}$  резко изменяется: при  $\mu < \mu_{кр}$  происходит установление стационарного значения концентрации разорванных связей, разрушения не происходит (область безопасных напряжений); при  $\mu > \mu_{кр}$  процесс заканчивается полным разрывом несущих связей (рис. 3). Влияние реакции рекомбинации разорванных связей на  $\tau_p$  существенно только при значениях  $\mu$ , ненамного превосходящих  $\mu_{кр}$ : в этом случае основной вклад в долговечность образца вносит продолжительность прохождения малой (по значениям  $\Pi$ ) области, где суммарная скорость разрушения минимальна. При больших  $\mu$  (когда  $e^{\mu} \gg \kappa^{-1}$ ) влияние рекомбинации разорванных связей на механотермодеструкцию становится несущественным, и зависимость  $\tau_p(\mu)$  можно передать уравнением (10), полученным для простой односторонней реакции (рис. 4). Отметим, что существова-

ние безопасных напряжений обнаружено экспериментально при изучении механотермодеструкции сшитых эластомеров<sup>99</sup>.

Впервые радикально-цепная схема для описания кинетических закономерностей разрушения полимеров была предложена в работе<sup>46</sup>. Однако в ней рассматривалась лишь начальная стадия процесса и не учитывалось перераспределение нагрузки на оставшиеся целыми несущие связи по мере увеличения числа разорванных связей. Моделирование процесса разрушения, протекающего по радикально-цепному механизму, проведено в работах<sup>82-85</sup>. Кинетическая схема процесса, рассмотренная в<sup>83</sup>, включает следующие стадии: 1) активированное напряжениями инициирование кинетической цепи путем разрыва напряженных связей макромолекул  $P_n$ , приводящее к образованию концевых радикалов  $R_k$ , 2) деполимеризация  $R_k$  путем отрыва мономера  $P_2$ , 3) передача цепи при взаимодействии  $R_k$  с  $P_n$  с образованием срединного радикала  $R_{cp}$ ; 4) активированный напряжениями распад  $R_{cp}$  с образованием  $R_k$  и молекул, содержащих двойную связь, 5) замедляемая напряжениями миграция свободной валентности  $R_{cp}$ , в результате которой  $R_{cp}$  превращается в  $R_k$ , 6) обрыв кинетической цепи путем диспропорционирования или рекомбинации  $R_k$ .

Анализ соответствующих кинетических уравнений с использованием метода квазистационарных концентраций показал, что в зависимости от соотношения параметров указанных уравнений можно выделить три диапазона напряжений, в пределах которых связь  $t_p(T, \sigma)$  описывается выражением (1), но с различными значениями  $U_0$ ,  $t_0$  и  $\gamma$  для каждого участка, причем эти значения являются сложными комбинациями соответствующих параметров элементарных стадий (таблица). Для рассматриваемой модели разрушения полимеров характерным является установление квазистационарных концентраций радикалов при относительно небольших напряжениях (режимы I и II); при этом скорость процесса механотермодеструкции в режиме I лимитируется распадом  $R_{cp}$  (стадия 4), а в режиме II — передачей цепи (стадия 3). При достаточно больших напряжениях (режим III) концентрации радикалов являются нестационарными в течение всего процесса, скорость которого определяется стадией инициирования; таким образом, в режиме III радикально-цепной механизм процесса вырождается в радикальный. Подтверждение существования отмеченных выше трех режимов механотермодеструкции полимеров можно найти в целом ряде работ<sup>62, 100-107</sup>, причем отмечались

Связь параметров уравнения временной зависимости прочности (1) с константами элементарных стадий механотермодеструкции, протекающей по радикально-цепному механизму<sup>\* 84</sup>

Режим	$U_0$	$t_0$	$\gamma$
I	$\frac{E_{01}-E_{06}}{2} + E_{03} + E_{04} - E_{05}$	$\frac{(k_{06}/k_{01}P_0)^{0,5}RTk_{05}}{2^{1,5}k_{03}k_{01}n_0^{2,5}(0,5\alpha_1+\alpha_4+\alpha_5)\sigma}$	$\frac{\alpha_1}{2} + \alpha_4 + \alpha_5$
II	$\frac{E_{01}-E_{06}}{2} + E_{03}$	$\frac{(k_{06}/k_{01}P_0)^{0,5}RT}{2^{1,5}k_{03}n_0^{1,5}\alpha_1\sigma}$	$\frac{\alpha_1}{2}$
III	$E_{01}$	$\frac{RT}{k_{01}n_0\alpha_1\sigma}$	$\alpha_1$

\*  $E_{0i}$ ,  $k_{0i}$ ,  $\alpha_i$  — соответственно энергия активации, предэкспоненциальный множитель и структурно-чувствительный коэффициент  $i$ -той элементарной стадии;  $P_0$  — начальная концентрация макромолекул.

оба вида изломов зависимости  $\lg t_p(\sigma)$ , показанные на рис. 5. Наличие подобных изломов обычно связывается не с радикально-цепным механизмом процесса, а с существованием функциональной зависимости коэффициента  $\gamma$  уравнения (1) от температуры и напряжения, обусловленной резким изменением подвижности боковых групп макромолекул<sup>100, 102</sup>.

Результаты расчета по приведенным в таблице формулам значений  $U_0$  и  $t_0$  для ряда полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат и полиакрилонитрил), получен-

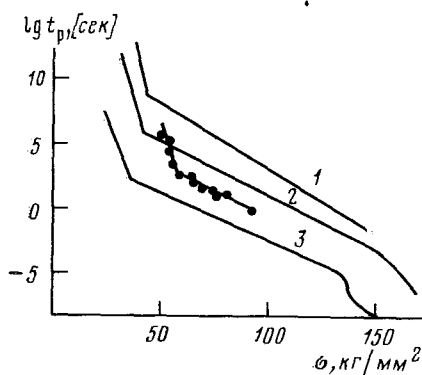


Рис. 5. Зависимость  $\lg t_p(\sigma)$  для полипропилена: расчет<sup>84</sup> по приведенным в таблице формулам для 250 (1), 300 (2) и 400 К (3). Точки — экспериментальные данные<sup>4</sup> при 300 К

ные при использовании имеющихся в литературе констант скорости элементарных стадий термодеструкции соответствующих полимеров, в большинстве случаев удовлетворительно согласуются с экспериментальными величинами  $U_0$  и  $t_0$ <sup>82</sup>. Таким образом, различие значений  $U_0$ , получаемых при изучении долговечности одного и того же полимера, может быть объяснено сменой определяющих стадий механотермодеструкции, протекающей по радикально-цепному механизму, при изменении напряжения. В связи с этим следует заметить, что сопоставление энергий активации термодеструкции и механотермодеструкции (за исключением режима I) является довольно условным.

Согласно<sup>4</sup>, величина  $t_0$  для полимеров равна  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  сек, что связывается со временем тепловых колебаний атомов<sup>108</sup>. Таким образом, зависимость  $t_p(T, \sigma)$ , определяемая уравнением (1), по существу включает только две константы ( $U_0, \gamma$ ), характеризующие полимер. Однако, как показывают результаты анализа (см. таблицу), подобная универсальность значений  $t_0$  не должна иметь места в случае механотермодеструкции по радикально-цепному механизму. Действительно, для перечисленных выше полимеров в случае режимов I и III при расчете получают значения  $t_0$ , существенно отличающиеся от  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  сек. По-видимому, нередко<sup>4</sup> величина  $t_0$  с целью облегчения процедуры расчетов заранее полагается равной  $10^{-13}$  сек. Следует также указать, что использование для определения  $t_0$  рекомендуемого в<sup>4</sup> метода секущих связано с далекой двойной экстраполяцией экспериментальных данных в логарифмическом масштабе, что также может служить источником ошибок. Вероятно, эти же причины приводят в ряде случаев к эффекту «смещения полюса»<sup>4</sup>.

В присутствии монофункционального стабильного радикала In обрыв кинетической цепи возможен при взаимодействии In с  $R_k$  или  $R_{cp}$ . Показано<sup>85</sup>, что в этом случае возможны две области развития процесса — ингибированной и неингибированной механотермодеструкции, граница

между которыми определяется уравнением

$$[\text{In}]^* = \frac{2(k_1 k_6 P_0 \exp \mu)^{0,5}}{k_7 + k_3 k_7' / \left[ k_4 \exp \frac{\alpha_4 \mu}{\alpha_1} + k_5 \exp \left( -\frac{\alpha_5 \mu}{\alpha_1} \right) \right]}, \quad (13)$$

где  $k_7$  и  $k_7'$  — константы скорости взаимодействия  $\text{In}$  с  $R_k$  или с  $R_{cp}$  соответственно.

В зависимости от соотношения параметров уравнения (13) критическая концентрация ингибитора  $[\text{In}]^*$  с ростом  $\mu$  либо монотонно возрастает, либо проходит через минимум, либо проходит через локальный максимум, а затем через минимум. Характер кривой  $[\text{In}]^*(\mu)$  определяет вид зависимости  $\lg \tau_p(\mu)$  (рис. 6). При данной концентрации ингибитора

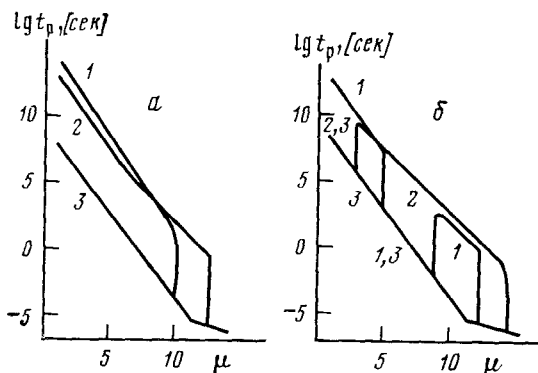


Рис. 6. Зависимость  $\lg t_p(\mu)$  при механотермодеструкции полимеров в присутствии монофункционального ингибитора<sup>65</sup>:  $k_5/k_4 = 10^{10}$ ,  $(k_1 k_6 [P_0])^{0,5}/k_7 = 5 \cdot 10^{-7}$ ; а —  $k_3 k_7' [P_0]/k_4 k_7 = 10^4$  (1),  $10^7$  (2), 0 (3) и  $[\text{In}] = 1,6 \cdot 10^{-4}$  (1),  $1,6 \cdot 10^{-5}$  (2), 0 (3); б —  $k_3 k_7' [P_0]/k_4 k_7 = 10^7$  (1),  $10^{10}$  (2), 0 (3) и  $[\text{In}] = 10^{-5}$  (1),  $2 \cdot 10^{-7}$  (2), 0 (3)

существует максимальное напряжение, при котором ингибитор влияет на процесс разрушения; причем это напряжение, начиная с некоторой концентрации ингибитора, слабо зависит от ее величины. Качественный характер теоретической зависимости  $\lg t_p(\sigma)$  согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе<sup>62</sup> при изучении разрушения нитроцеллюлозы в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-этил-4-оксипиперидин-1-оксида.

Анализ закономерностей механотермодеструкции с учетом распределения макромолекул по длинам цепи проведен в работах<sup>82</sup> для кинетической схемы процесса, включающей стадии 1) иницирования кинетической цепи путем разрыва напряженных связей макромолекул  $P_n^*$  ( $n$  — число атомов в основной цепи макромолекулы) с константой скорости  $k_1$ , 2) деполимеризации радикала  $R_k$  с константой скорости  $k_2$ , 3) активируемой напряжениями передачи цепи при взаимодействии  $R_k$  с  $P_n$  с образованием  $R_{cp}$  и последующим распадом  $R_{cp}$  с константой скорости  $k_3$ , 4) обрыва кинетической цепи путем диспропорционирования или рекомбинации  $R_k$  с константой скорости  $k_6$ . По сравнению с кинетической схемой деструкции, рассмотренной в работе<sup>83</sup>, в данной модели для упрощения расчета стадии передачи цепи и распада  $R_{cp}$  объединены в одну, а стадия миграции свободной валентности отсутствует.

Система кинетических уравнений, записанная в соответствии с выбранной схемой реакции, в основных чертах совпадает с системой, рас-

смотренной при анализе термодеструкции полимеров<sup>105</sup>; основное отличие заключается в том, что в случае механотермодеструкции принимается во внимание зависимость скорости стадий иницирования и передачи цепи от величины механических напряжений. Система уравнений была приведена к безразмерному виду введением безразмерного времени  $\tau = k_1 t$ , безразмерной концентрации макромолекул  $P_n(\tau) = \bar{P}_n(t)/\bar{P}_{n_0}(0)$  и радикалов  $R_n(\tau) = \bar{R}_n(t)/\bar{P}_{n_0}(0)$ , безразмерных констант скорости деполимеризации  $\kappa_2 = k_2/k_1$ , передачи  $\kappa_3 = k_3\bar{P}_{n_0}(0)/k_1$  и обрыва цепи  $\kappa_6 =$

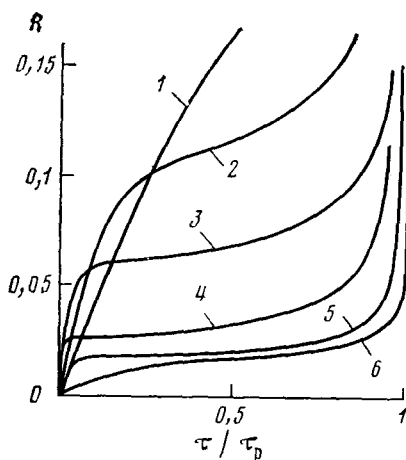


Рис. 7

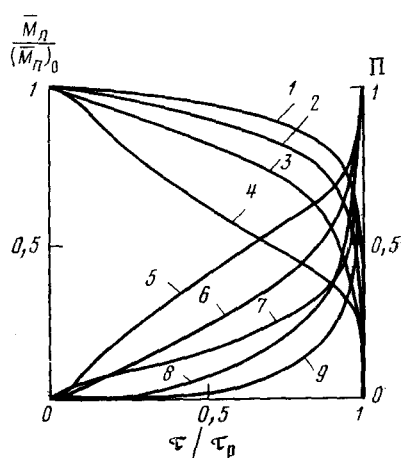


Рис. 8

Рис. 7. Кинетические кривые изменения суммарной концентрации свободных радикалов  $R(\tau)$  при механотермодеструкции полимеров по радикально-цепной кинетической схеме<sup>84</sup>:  $n_k=10$ ;  $\alpha_3/\alpha_1=1$ ;  $\kappa_2=10^2$ ,  $\kappa_3=10$  (1–5),  $10^3$  (6);  $\kappa_6=10^6$  (1–3),  $10^8$  (4–6);  $\mu=5$  (1, 4–6), 4 (2), 3 (3),  $n_0=100$  (1–3, 5–6), 200 (4); ( $n_k$  — число атомов ненагруженных концевых участков основной цепи макромолекулы)

Рис. 8. Кинетические кривые изменения среднечисленной молекулярной массы (1–4) и степени накопления повреждений (5–9) при механотермодеструкции полимеров по радикально-цепной кинетической схеме<sup>84</sup>:  $n_k=10$ ;  $\alpha_3/\alpha_1=1$ ;  $\kappa_2=10^2$ ;  $\kappa_3=10$ ;  $\kappa_6=10^6$  (1–5, 7–9);  $10^8$  (6);  $\mu=3$  (3–5, 7), 6 (2, 6, 8), 9 (1, 9);  $n_0=100$ . Обрыв кинетической цепи происходит путем рекомбинации (кривые 1–3, 5, 6, 8, 9) и диспропорционирования (кривые 4, 7)

$=k_6\bar{P}_{n_0}(0)/k_1$  ( $n_0$  — максимальное число атомов в основной цепи макромолекулы).

Показано, что кинетические кривые изменения суммарной концентрации радикалов  $R(\tau)$  имеют довольно сложную форму (рис. 7). Накопление радикалов сначала происходит с уменьшающейся скоростью; дальнейший вид кривых  $R(\tau)$  зависит от соотношения параметров  $\mu$ ,  $\kappa_3$ ,  $\kappa_6$  и  $n_0$ . В некоторой области значений этих параметров можно выделить участок кривой  $R(\tau)$ , на котором концентрация радикалов остается практически постоянной. Продолжительность квазистационарного участка составляет до 0,8–0,9  $\tau_p$ . Переход к кривым  $R(\tau)$  без квазистационарного участка по мере увеличения  $\mu$  происходит достаточно резко.

Полученные при расчете кривые  $R(\tau)$  хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми закономерностями накопления радикалов при механотермодеструкции<sup>4, 110</sup>. Форма расчетных кинетических кривых  $P_n(\tau)$  зависит от  $n$ : если  $n$  невелико, то индукционный период соответствующей кривой  $P_n(\tau)$  выражен наиболее отчетливо, и все изменение концентрации этого продукта происходит практически вблизи времени до-

стижения максимальной концентрации  $P_n$ , которая слабо зависит от параметров процесса и в основном определяется значением  $n$ . Отметим, что выход мономера  $P_2(\tau_p)$  уменьшается по мере падения параметра  $\kappa_2$  и роста  $\mu$  и  $\kappa_3$ . В случае обрыва цепи путем рекомбинации  $R_k$  уменьшение среднечисловой молекулярной массы  $\bar{M}_n$  происходит с постоянно возрастающей скоростью при всех значениях параметра  $\mu$ . Если же обрыв цепи протекает с помощью диспропорционирования  $R_k$ , то только при достаточно больших  $\mu$  кривые  $\bar{M}_n(\tau)$  имеют тот же вид, что и в предыдущем случае. При малых значениях параметра  $\mu$  кинетические кривые  $\bar{M}_n(\tau)$  имеют три участка: на первом и третьем уменьшение  $\bar{M}_n$  происходит с постепенно возрастающей скоростью, а на втором эта скорость падает (рис. 8). Кинетические кривые  $\bar{H}(\tau)$  по форме аналогичны кривым  $\bar{M}_n(\tau)$ .

#### IV. РОЛЬ МЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

Выше рассматривались результаты анализа некоторых кинетических моделей объемного (квазигомогенного) разрушения, которое имеет место в широком диапазоне практически важных условий и режимов разрушения полимеров. Любая теоретическая модель, предлагаемая для описания кинетики разрушения, содержит (явно или неявно) определенные допущения о механической картине процессов, происходящих в нагруженном материале, поскольку каждый акт разрыва межатомной связи является в то же время и актом перестройки микроструктуры материала.

В работах <sup>33-45, 77-85</sup> и др. рассмотрены модели разрушения, в которых предполагается, что разрушение идет во всем объеме образца, связи одинаковы по своим прочностным свойствам и, кроме того, в большинстве упомянутых выше моделей полагалось, что нагрузка от разорванных связей перераспределяется равномерно на связи, оставшиеся целыми. Далее предполагается, что вероятность  $dp_i$  разрыва связи под действием силы  $f_i$  за промежуток времени  $dt$  описывается уравнением аррениусовского типа:

$$d p_i = k_i \exp \left( - \frac{U_0 - \alpha f_i}{RT} \right) dt. \quad (14)$$

Наряду с этими моделями предлагались также модели <sup>86, 111</sup>, в которых допускались неравноценность связей по прочностным свойствам и их неравномерная нагруженность, но считалось, что распределение нагрузки от разорванных связей между оставшимися целыми несущими связями является равномерным.

В частности, в работе <sup>86</sup> учет влияния неравномерности нагруженности связей на кинетику механотермодеструкции проводился при следующих основных допущениях: 1) почти все время жизни образца под нагрузкой материал остается линейно-упругим; 2) каждой связи можно приписать некоторый безразмерный параметр  $x \geq 0$  таким образом, чтобы все прочностные характеристики (т. е. упругие постоянные и параметры кинетики деструкции) являлись функциями  $x$ , а не времени  $t$ ; 3) разрушение связей описывается уравнением односторонней реакции первого порядка

$$\dot{H}(x, t) = -H(x, t) k_0(x) \exp \{ - [U_0(x) - \alpha(x) \Omega] / RT \}, \quad (15)$$

где  $H(x, t)$  — плотность распределения связей по  $x$ ;  $\Omega$  — сила, действующая на связь.

Если жесткость связи есть  $\varphi_1(x)$ , то растягивающее напряжение в сечении образца равно

$$\sigma(t) = \int_0^{\infty} H(x, t) \varphi_1(x) \varepsilon_{33}(t) dx, \quad (16)$$

где  $\varepsilon_{33}$  — удлинение образца.

Выражения (15) и (16) в безразмерном виде можно записать следующим образом:

$$\dot{h}(x, \tau) = -h(x, \tau) \kappa(x) \exp[\omega(x) \varepsilon(\tau)], \quad (17)$$

$$\mu(\tau) = \varepsilon(\tau) \int_0^{\infty} h(x, \tau) \varphi(x) dx, \quad (18)$$

где  $\tau = tk_0 \exp(-\bar{U}_0/RT)$  — безразмерное время;  $\mu = \alpha \sigma / N_0 RT$  — безразмерное среднее натяжение связей;  $h(x, \tau) = H(x, t) / N_0$  — относительная плотность распределения связей по параметру  $x$ ;  $\kappa(x) = k_0(x) \exp(\bar{U}_0/RT) / \bar{k}_0 \times \exp(\bar{U}_0(x)/RT)$  — безразмерная константа скорости термической деформации;  $\varphi(x) = \varphi_1(x) = \varphi_1(x) N_0 / A$  — безразмерная жесткость связей;  $\varepsilon = \varepsilon_{33} A / N_0 RT$  — безразмерная деформация образца;  $\omega(x) = \Omega_1(x) RT N_0 / A \bar{\alpha}$  — безразмерное снижение энергии активации;  $\Omega_1(x)$  — снижение энергии активации, соответствующее  $\varepsilon = 1$ ;  $N_0$  — начальное число связей в рассматриваемом сечении;  $\bar{U}_0$ ,  $\bar{k}_0$ ,  $\bar{\alpha}$  — некоторые характерные значения  $U_0$ ,  $k_0$ ,  $\alpha$  соответственно;  $A = \int_0^{\infty} H(x, 0) \varphi_1(x) dx$ ;  $\int_0^{\infty} h(x, 0) \varphi(x) dx = 1$ .

Уравнения (17), (18) позволяют найти выражение

$$\mu(\tau) = \varepsilon(\tau) \int_0^{\infty} h(x, 0) \varphi(x) \exp \left\{ -\kappa(x) \int_0^{\tau} \exp[\omega(x) \varepsilon(\tau')] d\tau' \right\} dx, \quad (19)$$

которое полностью описывает эволюцию образца при произвольном законе деформирования или нагружения. Исследование уравнения (19) показало, что при постоянной нагрузке в случае достаточно больших  $\mu$  (в смысле  $e^{\mu} \gg 1$ ) получаем

$$\tau_p = \tau_0 \exp(-\rho \mu), \quad (20)$$

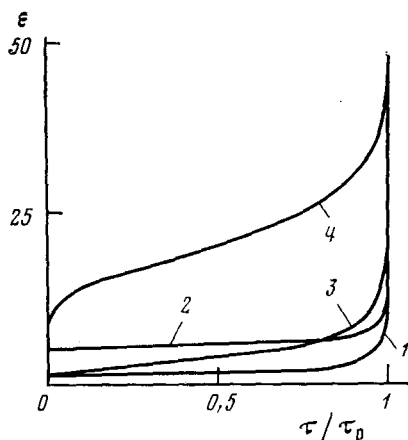
где  $\rho \gg 1$ , т. е. неравномерное распределение нагрузки по несущим связям приводит к уменьшению долговечности по сравнению со случаем равномерного распределения; в то же время зависимость  $\tau_p(\mu)$  сохраняет свой экспоненциальный характер.

Полученная при расчете эволюция функции распределения  $h(x, \tau)$  качественно отражает ход процесса разрушения, наблюдаемый экспериментально<sup>4, 112</sup>. Форма кривых ползучести  $\varepsilon(\tau)$  при больших  $\mu$  зависит от вида функции  $h(x, 0)$  (рис. 9): если  $h(x, 0)$  имеет прямоугольную форму, то кривые  $\varepsilon(\tau)$  состоят из двух участков, в других случаях они имеют три участка. При малых значениях параметра  $\mu$  кривые ползучести перестают зависеть от вида  $h(x, 0)$ ; в этом случае больший вклад в развитие ползучести вносит уменьшение числа несущих связей вследствие чисто термической деформации. Кривые  $\mu(\tau)$  имеют вид, аналогичный кривым  $\varepsilon(\tau)$ . При больших значениях  $\mu$  долговечность определяется разрывом относительно небольшого числа несущих связей. Уменьшение скорости роста концентрации разорванных связей при малых  $\mu$  связано со снижением общего числа связей вследствие термодеструкции.

Одна из основных особенностей механотермодеструкции реальных тел состоит в том, что этот процесс, как правило, сначала развивается

как гомогенный, а в заключительной стадии локализуется и заканчивается прорастанием через образец магистральной трещины. Хотя рассмотренная выше и подобные ей модели<sup>39, 113</sup> позволяют качественно объяснить целый ряд закономерностей, присущих механотермодеструкции, они все же не дают возможности ответить на вопрос о том, как из отдельных элементарных актов разрушения складывается макроскопический разрыв тела<sup>4, 114</sup>. Процесс зарождения трещины из одиночных разрывов, происходящих в среднем равномерно по объему образца, остается не изученным до сего времени. Исследование задачи о том, при ка-

Рис. 9. Кривые ползучести  $\varepsilon(\tau)$  при неравномерной загруженности несущих связей в процессе механотермодеструкции<sup>86</sup>:  $\mu=1$  (1), 5 (2), 1, 2 (3), 6 (4). Для кривых 1 и 2 график зависимости  $h(x, 0)$  имеет прямоугольную форму; для кривых 3 и 4 —  $h(x, 0)$  соответствует ориентированному капро- ну<sup>4, 112</sup>



ких условиях существенно взаимодействие близко расположенных микродефектов сплошности (разрывов связей, субмикротрещин), а в каких случаях разрушение происходит за счет разрастания одного микродефекта, осложняется отсутствием эффективных решений для картины распределений напряжений и деформаций вблизи микродефектов с учетом кинетики накопления микродефектов и реальной структуры полимера. Решение задачи о локализации разрушения должно в принципе дать ответ и на вопрос о том, насколько обоснованным является используемое в описывающих квазигомогенное разрушение моделях допущение о том, что переход от объемного разрушения к росту магистральной трещины совпадает с резким возрастанием скорости накопления повреждений.

В этой связи следует отметить работу<sup>113</sup>, в которой исследована статистика ансамбля микродефектов, вероятность образования и роста которых зависит от локальных напряжений согласно уравнению (14). Однако при этом используется решение задачи о распределении напряжений для бесконечной трещины, экстраполированное в область характерных размеров микродефекта. То же можно сказать и о работе<sup>116</sup>, содержание которой в основном повторяет содержание предыдущей работы. Попытка прямого решения этой задачи путем моделирования процесса разрушения с помощью метода Монте-Карло на ЭВМ сделана в работе<sup>117</sup>.

Для описания кинетических закономерностей роста магистральных трещин предложено несколько моделей<sup>87-88, 118-121</sup> и др. В большинстве этих работ использованы решения теории упругости для трещины-разреза в сплошном теле вместе с теми или иными допущениями, позволяющими устранить особенности решения (бесконечность напряжений) вблизи конца трещины. Корректная постановка механической задачи о равновесии трещины (предполагается, что медленно растущая трещина является механически равновесной) требует явного введения параметра, имеющего размерность длины, т. е. привлечения представлений о струк-



туре материала<sup>118-121</sup>. Наряду с деталями структуры материала для описания кинетики роста магистральной трещины необходимо задание кинетических закономерностей элементарных процессов разрушения межатомных связей вблизи конца трещины, где в силу резкой зависимости скорости процесса от напряжений локализуется разрушение<sup>87, 88</sup>.

Таким образом, задачи микромеханики разрушения нельзя исключить из кинетических моделей разрушения. Попытки отказаться от рассмотрения структуры материала приводят к тому, что предположения о структуре делаются неявно<sup>122</sup>, либо рассмотрение остается незамкнутым<sup>123</sup>.

\* \* \*

Для различных кинетических схем деструкции установлена<sup>77-88</sup> теоретическая связь долговечности при механотермодеструкции с параметром  $\mu$ , характеризующим интенсивность механического поля. Сопоставление результатов расчета показывает, что полученные зависимости  $\lg \tau_p(\mu)$  имеют в области малых  $\mu$  качественно одинаковый характер, хотя и отличаются в количественном отношении. При достаточно больших  $\mu$  связь логарифма долговечности с напряжением может быть представлена одной прямой, т. е. описывается уравнением (1), только при простой реакционной схеме. Наличие двух параллельных реакций приводит в некоторых случаях к тому, что указанная зависимость в широком диапазоне напряжений изображается двумя отрезками прямой. При радикально-цепной кинетической схеме деструкции зависимость логарифма долговечности от напряжения является наиболее сложной, и за исключением начального участка в общем случае изображается тремя отрезками прямой с соотношением тангенсов углов наклона, равным (при равенстве структурно-чувствительных коэффициентов элементарных стадий) 5:1:2. В случае обратимой реакции при механотермодеструкции возможны критические явления, причем диапазон «безопасных» напряжений определяется соотношением констант скорости прямой и обратной реакции. Наличие неравномерности распределения связей по натяжениям, не изменяя общего характера зависимости  $\lg \tau_p(\mu)$ , приводит к уменьшению долговечности.

Результаты теоретического анализа<sup>77-88</sup> находятся в согласии с экспериментальными данными, что позволяет использовать развитый в указанных работах математический аппарат при прогнозировании сроков службы полимерных изделий. При этом задачу прогнозирования стабильности полимерных изделий в случае сложного радикально-цепного механизма деструкции можно упростить, а само прогнозирование сделать более точным. Для этого, как показывает теоретический анализ, при расчетах долговечности следует использовать не сами значения констант скорости отдельных элементарных стадий деструкции, которые, как правило, пока не известны с достаточной точностью, а величины соответствующих комплексов указанных констант, выражая через эти комплексы параметры уравнений механотермодеструкции. Значения комплексов констант с необходимой точностью могут быть определены из экспериментальных данных по долговечности полимерных материалов. При экстраполяции полученных при этом результатов на область условий эксплуатации соответствующего полимерного изделия необходимо, однако, учитывать, что в случае сложной кинетической схемы деструкции сочетание элементарных констант, определяющих макроскопические параметры механотермодеструкции ( $U_0$ ,  $t_0$ ,  $\gamma$ ), изменяются с изменением напряжения.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Структурно-кинетические аспекты деструкции и стабилизации полимеров, Каргинские чтения, 1977; Высокомол. соед., *A19*, 1903 (1977).
2. А. А. Ильюшин, Б. Е. Победря, Основы математической теории термовязко-упругости, «Наука», М., 1970.
3. В. В. Москвитин, Сопротивление вязко-упругих материалов, «Наука», М., 1972.
4. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», М., 1974.
5. А. Келли, Высокопрочные материалы, «Мир», М., 1976.
6. В. П. Пух, Прочность и разрушение стекла, «Наука», М., 1973.
7. А. И. Лукомская, В. Ф. Евстратов, Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин, «Химия», М., 1975.
8. А. Л. Рабинович, Введение в механику армированных полимеров, «Наука», М., 1970.
9. T. L. Smith, R. A. Dickle, *Rubb. Chem. Technol.*, *43*, 714 (1970).
10. T. L. Smith, Там же, *37*, 777 (1964).
11. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, Ж. техн. физ., *23*, 1677 (1953).
12. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», М.—Л., 1964.
13. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
14. R. J. Young, P. W. R. Beaumont, *Polymer*, *17*, 717 (1976).
15. W. L. Williams, F. N. Kelley, in: *Polymer Network Structure and Mechanical Properties*, et. A. J. Chompff, S. Newman, Plenum Press, N. Y.—London, 1971, p. 193.
16. E. Orowan, *Nature*, *154*, 341 (1944).
17. J. B. Murgatroid, Там же, *154*, 51 (1944).
18. Yo Tokano, Shino Kondo, *Polymer*, *15*, 671 (1974).
19. Н. Н. Павлов, Ю. Б. Закс, Е. Н. Гусева, в сб. Свойства и применение полимерных материалов при низких температурах, Изд. ЯФ СО АН СССР, Якутск, 1977, стр. 42.
20. Н. Н. Сафонова, И. И. Фролова, В. И. Лебедева, А. И. Ахременко, в сб. Свойства и применение полимерных материалов при низких температурах, Изд. ЯФ СО АН СССР, Якутск, 1977, стр. 56.
21. Н. К. Барамбойм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», М., 1971.
22. О. Н. Карпунин, Б. Д. Гойхман, Т. П. Смехунова, Л. П. Смирнов, Е. М. Слободская, Пластич. массы, 1978, № 11, 27.
23. Н. Н. Павлов, В. А. Садэ, Г. А. Кудрявцева, Там же, 1974, № 3, 52.
24. Е. Л. Виноградов, Л. И. Годунова, А. М. Лобанов, Н. В. Лысенко, Там же, 1976, № 4, 44.
25. А. Г. Козлов, в сб. Свойства и применение полимерных материалов при низких температурах, Изд. ЯФ СО АН СССР, Якутск, 1977, стр. 92.
26. A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, *221A*, 163 (1921).
27. Ю. Н. Работнов, Ползучесть элементов конструкций, «Наука», М., 1966.
28. Л. М. Качанов, Теория ползучести, Физматгиз, М., 1960.
29. Е. Л. Любарт, Механика твердого тела, 1974, № 1, 141.
30. И. А. Биргер, Проблемы прочности, 1978, № 11 (113), 3.
31. Р. Д. Максимов, Ю. С. Уржумцев, Механика полимеров, 1977, 631.
32. Ю. С. Уржумцев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *23*, 310 (1978).
33. A. V. Tobolsky, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, *11*, 125 (1943).
34. F. Bueche, *J. Appl. Phys.*, *28*, 784 (1957).
35. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, *5*, 91 (1963).
36. B. D. Coleman, *J. Polymer Sci.*, *20*, 447 (1956).
37. А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, *5*, 1394 (1963).
38. Н. Н. Kausch, S. R. Joghe, C. C. Hsiao, *J. Appl. Phys.*, *38*, 201 (1970).
39. Н. Н. Kausch, C. C. Hsiao, Там же, *39*, 4915 (1968).
40. G. G. Hsiao, S. R. Moghe, Н. Н. Kausch, Там же, *39*, 3857 (1968).
41. О. Ф. Шленский, В. В. Лаврентьев, Механика полимеров, 1970, 668.
42. М. Н. Бокшицкий, Там же, 1970, 654.
43. Ю. Я. Готлиб, А. В. Добродумов, Высокомол. соед., *A20*, 854 (1978).
44. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, *4*, 928 (1962).
45. В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1972, 489.
46. В. А. Закревский, Высокомол. соед., *B13*, 105 (1971).
47. В. Р. Регель, Механика полимеров, 1971, 98.
48. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», М., 1973.
49. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, А. Ф. Подольский, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Физика твердого тела, *13*, 2726 (1971).
50. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Там же, *12*, 2528 (1970).

51. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, *Механика полимеров*, 1968, 467.
52. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, *Высокомол. соед.*, A11, 1926 (1969).
53. W. J. Wettegren, W. E. Korsukow, J. J. Nowak, *Plaste und Kautschuk*, 1972, № 2, 86.
54. В. А. Мальчевский, В. А. Закревский, *Изв. ВУЗов, сер. химия и хим. технология*, 15, 276 (1972).
55. А. В. Амелин, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, *Механика полимеров*, 1967, 80.
56. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, *Высокомол. соед.*, B9, 525 (1967).
57. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Там же, A9, 2549 (1967).
58. С. И. Велиев, В. И. Веттегрень, И. И. Новак, *Механика полимеров*, 1970, 433.
59. В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, *Высокомол. соед.*, A14, 955 (1972).
60. В. Е. Корсуков, А. А. Шункевич, в сб. *Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле*, Минск, Изд-во БГУ, 1975, стр. 343.
61. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Л. Ф. Шалаева, *Механика полимеров*, 1977, 344.
62. М. А. Натов, С. В. Василева, В. С. Кабаиванов, *Высокомол. соед.*, A11, 1291 (1969).
63. В. А. Мальчевский, В. А. Закревский, *Механика полимеров*, 1978, 342.
64. M. Robertson, B. Terselius, J.-F. Jansson, *Abstracts of Short Communications on International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Tashkent, 1978, v. 5, p. 36.
65. А. М. Лексовский, Б. Гаффаров, С. С. Хинькис, *Пластич. массы*, 1978, № 10, 34.
66. О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, *Высокомол. соед.*, A17, 546 (1975).
67. Т. С. Поправко, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Л. С. Закина, Там же, A18, 679 (1976).
68. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, Там же, A19, 1260 (1977).
69. Л. В. Иванова, Г. Е. Заиков, Там же, A19, 537 (1977).
70. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, В. В. Соловьев, *Механика полимеров*, 1977, 854.
71. Н. М. Лизанова, Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, И. Н. Мусалаян, *Высокомол. соед.*, A18, 2260 (1976).
72. P. G. Fox, *J. Materials Sci.*, 10, 340 (1975).
73. Ф. Х. Уракаев, О. Ф. Поздняков, В. В. Болдырев, в сб. *Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле*, Минск, Изд-во БГУ, 1975, стр. 341.
74. Ф. Х. Уракаев, О. Ф. Поздняков, В. В. Болдырев, Ю. П. Савинцев, *Кинетика и катализ*, 19, 1442 (1978).
75. Е. Г. Авакумов, *Механические методы активации химических процессов*, «Наука», Новосибирск, 1979.
76. В. Н. Панфилов, Ю. Н. Молин, *Успехи химии*, 47, 967 (1978).
77. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, *ДАН СССР*, 215, 1157 (1974).
78. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, С. Н. Блошенко, *Высокомол. соед.*, A19, 86 (1977).
79. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, в сб. *Свойства и применение полимерных материалов при низких температурах*, Изд-во ЯФ СО АН СССР, Якутск, 1977, стр. 17.
80. Г. Б. Манелис, в сб. *Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле*, Изд-во БГУ, Минск, 1975, стр. 31.
81. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, *ДАН СССР*, 217, 139 (1974).
82. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Там же, 237, 859 (1977).
83. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Тезисы докл. VII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле, Черногловка, 1978, стр. 302.
84. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, *Закономерности объемной механотермодеструкции полимеров при радикально-цепной кинетической схеме*, Препринт ОИХФ АН СССР, 1979.
85. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, *Моделирование объемного разрушения полимеров в присутствии монофункционального ингибитора*, Препринт ОИХФ АН СССР, 1979.
86. Г. Б. Манелис, Е. В. Полианчик, Л. П. Смирнов, *Высокомол. соед.*, A20, 125 (1978).
87. Г. Б. Манелис, Е. В. Полианчик, Л. П. Смирнов, в сб. *Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле*, Изд-во БГУ, Минск, 1975, стр. 338.
88. Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, Тезисы докл. Всесоюз. научно-техн. конф. «Свойства и применение полимерных материалов при низких температурах», Якутск, 1977, стр. 46.
89. J. H. de Boer, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 10 (1936).
90. W. Kauzmann, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3113 (1940).
91. Э. Е. Томашевский, *Физика твердого тела*, 12, 3202 (1970).
92. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Там же, 8, 2364 (1966).
93. B. Maxwell, L. F. Rahm, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1988 (1949).
94. Н. Грасси, *Химия процессов деструкции полимеров*, ИЛ, М., 1959.
95. С. Мадорский, *Термическое разложение органических полимеров*, «Мир», М., 1967.
96. Х. Еллинек, *Минг Дин-лю*, *Химия и технология полимеров*, 1967, № 1, 126.
97. С. Н. Журков, *Неорганические материалы*, 3, 1763 (1967).

98. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН СССР, 108, 662 (1956).
99. М. Г. Фальковский, В. И. Железнов, Ю. А. Антонов, Л. Д. Гальперина, Н. Ф. Матвеева, Высокомол. соед., A17, 1678 (1975).
100. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2962 (1965).
101. Н. Шерматов, У. Султанов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Высокомол. соед., A18, 1613 (1976).
102. Е. А. Егоров, Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 11, 1325 (1969).
103. М. А. Натов, С. В. Василева, Высокомол. соед., A11, 1906 (1969).
104. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, И. С. Ляхович, Механика полимеров, 1971, 886.
105. Г. М. Бартенев, Б. Н. Нарзуллаев, В. А. Мирзоева, С. Ю. Мирзоев, Высокомол. соед., A14, 2022 (1972).
106. Н. Г. Эрфан, Г. М. Бартенев, Б. Н. Нарзуллаев, Б. М. Тулинов, Там же, A19, 1528 (1977).
107. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Там же, B19, 156 (1977).
108. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071 (1973).
109. R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, J. Polymer Sci., 5, 615 (1950).
110. В. А. Закревский, В. С. Куксенко, Физика твердого тела, 11, 1940 (1969).
111. К. С. Valanis, O. Gilmazer, J. Polymer Sci., Phys., 15, 1101 (1977).
112. В. И. Веттегрень, Канд. дисс., ФТИ, Л., 1970.
113. В. П. Тамуж, П. В. Тихомиров, Механика полимеров, 1973, 227.
114. В. П. Тамуж, В. С. Куксенко, Микромеханика разрушения твердых полимеров, «Наука», М., 1978.
115. Ю. А. Готлиб, А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Ю. В. Светлов, Физика твердого тела, 15, 801 (1973).
116. П. В. Тихомиров, С. П. Юшанов, Механика полимеров, 1978, 462.
117. А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Физика твердого тела, 15, 1891 (1973).
118. Г. И. Баренблатт, В. М. Ентов, Р. Л. Салганик, Механика твердого тела, 1966, № 6, 107.
119. Г. И. Баренблатт, В. М. Ентов, Р. Л. Салганик, Там же, 1967, № 2, 148.
120. Р. Л. Салганик, Проблемы прочности, 1971, № 2, 79.
121. В. М. Ентов, Механика твердого тела, 1976, № 3, 111.
122. В. А. Петров, Физика твердого тела, 18, 1290 (1976).
123. W. H. Gingman, J. Appl. Phys., 49, 2328 (1978).

Отделение Института химической  
физики АН СССР, Черноголовка,  
Московская обл.